



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
**09.02.2005 Bulletin 2005/06**

(51) Int Cl.7: **C04B 35/486**, C04B 41/50,  
C23C 28/00, C23C 4/02,  
F01D 5/28

(21) Numéro de dépôt: **04291991.0**

(22) Date de dépôt: **04.08.2004**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR**  
**HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL HR LT LV MK**

(30) Priorité: **07.08.2003 FR 0309743**

(71) Demandeurs:  
• **SNECMA MOTEURS**  
**75015 Paris (FR)**  
• **Snecma Services**  
**75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Leclercq, Bérangère**  
**94800 Villejuif (FR)**

• **Mevrel, Rémy**  
**92350 Le Plessis Robinson (FR)**  
• **Azzopardi, Alban**  
**75013 Paris (FR)**  
• **Malie, André**  
**86100 Chatellerault (FR)**  
• **Saint-Ramond, Bertrand**  
**77300 Fontainebleau (FR)**

(74) Mandataire: **Cardy, Sophie et al**  
**Cabinet Beau de Loménie**  
**158, rue de l'Université**  
**75340 Paris Cedex 07 (FR)**

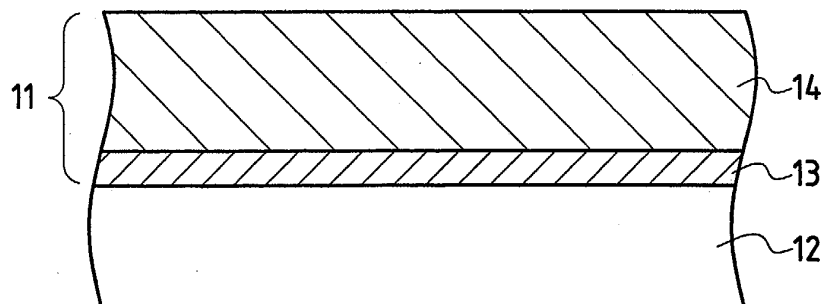
(54) **Composition de barrière thermique, pièce mécanique en superalliage munie d'un revêtement ayant une telle composition, revêtement de céramique, et procédé de fabrication du revêtement**

(57) L'invention porte sur une composition de barrière thermique de faible conductivité et de forte résistance thermomécanique en céramique.

De façon caractéristique, cette composition comporte une base de zircone, au moins un oxyde trivalent, permettant de stabiliser la zircone et de réduire la conductivité thermique de la zircone de manière optimale, et au moins un oxyde pentavalent permettant de diminuer le taux de lacunes d'oxygène pour le ramener sen-

siblement à celui d'une zircone partiellement stabilisée.

De préférence, ledit oxyde trivalent est présent avec une proportion molaire constituée d'une première partie permettant de stabiliser partiellement la zircone et d'une deuxième partie qui introduit des défauts ponctuels dans le réseau et en ce que ledit oxyde pentavalent est présent avec une proportion molaire égale à ladite proportion molaire de ladite deuxième partie de l'oxyde trivalent.



**FIG.1**

## Description

[0001] L'invention concerne une composition de barrière thermique de faible conductivité thermique, une pièce mécanique en superalliage protégée par un revêtement de céramique ayant une telle composition, ce revêtement de céramique, et un procédé de fabrication de ce revêtement de céramique.

[0002] La recherche de l'augmentation du rendement des turbomachines, en particulier dans le domaine aéronautique, et de la diminution de la consommation en carburant et des émissions polluantes de gaz et d'imbûrûlés ont conduit à se rapprocher de la stoechiométrie de combustion du carburant. Cette situation s'accompagne d'une augmentation de la température des gaz sortant de la chambre de combustion en direction de la turbine.

[0003] En conséquence, il a fallu adapter les matériaux de la turbine à cette élévation de température, en perfectionnant les techniques de refroidissement des aubes de turbines (aubes creuses) et/ou en améliorant les propriétés de résistance aux températures élevées de ces matériaux. Cette deuxième voie, en combinaison avec l'utilisation des superalliages à base de nickel et/ou de cobalt, a conduit à plusieurs solutions parmi lesquelles le dépôt d'un revêtement isolant thermique dénommé barrière thermique.

[0004] Ce revêtement de céramique permet de créer sur une pièce refroidie, en régime permanent de fonctionnement, un gradient thermique au travers du revêtement, dont l'amplitude totale peut dépasser 200°C pour un revêtement de 150 µm d'épaisseur environ. La température de fonctionnement du métal sous-jacent formant le substrat pour le revêtement se trouve diminuée du même gradient, ce qui induit des gains importants sur le volume d'air de refroidissement nécessaire, la durée de vie de la pièce et la consommation spécifique du moteur à turbine.

[0005] Habituellement, les revêtements de céramique sont déposés sur la pièce à revêtir soit par une technique de projection (en particulier projection plasma) ou de dépôt par voie physique en phase vapeur, c'est-à-dire par évaporation (en particulier par EB-PVD ou « Electron Beam Physical Vapour Deposition » formant un revêtement déposé dans une enceinte d'évaporation sous vide sous bombardement électronique).

[0006] Dans le cas d'un revêtement projeté, un dépôt d'oxyde à base de zircone est effectué par des techniques du type projection plasma, ce qui conduit à la formation d'un revêtement constitué d'un empilement de gouttelettes fondues puis trempées par choc, aplaties et empilées de façon à former un dépôt densifié de manière imparfaite d'une épaisseur généralement comprise entre 50 micromètres et 1 millimètre.

[0007] Un revêtement déposé par voie physique, et en particulier par évaporation sous bombardement électronique, engendre un revêtement constitué d'un assemblage de colonnettes dirigées sensiblement de ma-

nière perpendiculaire à la surface à revêtir, sur une épaisseur comprise entre 20 et 600 micromètres. Avantageusement, l'espace entre les colonnettes permet au revêtement de compenser efficacement les sollicitations thermomécaniques dues, aux températures de service, au différentiel de dilatation avec le substrat en superalliage. Ainsi, on obtient des pièces avec des durées de vie élevées en fatigue thermique à haute température.

[0008] Classiquement, ces barrières thermiques créent donc une discontinuité de conductivité thermique entre le revêtement extérieur de la pièce mécanique, comprenant cette barrière thermique, et le substrat de ce revêtement formant le matériau constitutif de la pièce.

[0009] De manière habituelle, on constate que les barrières thermiques qui engendrent une discontinuité importante de conductivité thermique sont en contrepartie génératrices d'un risque de délaminage important entre le revêtement et le substrat, ou plus précisément à l'interface entre la sous-couche et la barrière thermique en céramique.

[0010] Actuellement, on cherche à obtenir des compositions de barrières thermiques qui permettent une résistance des pièces mécaniques jusqu'à une température d'environ 1500°C en surface, soit environ jusqu'à 1300°C dans le substrat. Les barrières thermiques actuellement utilisées permettent une résistance des pièces mécaniques jusqu'à une température d'environ 1200-1300°C en surface, soit 1000-1100°C dans le substrat.

[0011] Il est connu de recourir à l'utilisation d'une barrière thermique obtenue à partir du matériau de base constitué de zircone qui présente un coefficient de dilatation proche du superalliage constituant le substrat et une conductivité thermique assez faible.

[0012] La demande de brevet FR2798864 a proposé de recourir à l'utilisation d'oxyde de dysprosium dans la zircone. Cette solution permet de réduire la conductivité thermique de la barrière thermique.

[0013] La présente invention a pour objectif de fournir une nouvelle composition de barrière thermique à base de zircone permettant d'obtenir un revêtement de barrière thermique de plus faible conductivité thermique que la zircone yttrée habituellement utilisée pour les barrières thermiques (ou que la composition de FR2798864), tout en augmentant les propriétés de résistance thermomécanique et de stabilité thermique de cette zircone yttrée (ou de la composition de FR2798864).

[0014] La présente invention a donc pour objectif de fournir une nouvelle composition de barrière thermique à base de zircone permettant d'obtenir un revêtement de barrière thermique ayant une conductivité thermique réduite sans affecter la résistance thermomécanique pour des températures d'utilisation comprises entre 1100 et 1500°C.

[0015] L'idée à la base de la présente invention est

de considérer qu'il existe une relation entre la baisse des qualités, notamment en termes de résistance thermomécanique, du revêtement issu de la barrière thermique et de l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de la céramique.

**[0016]** En conséquence, il est proposé de maintenir un taux élevé de défauts ponctuels dans la composition de barrière thermique, en limitant toutefois le nombre de lacunes à une valeur qui permette de stabiliser, au moins partiellement la zircone.

**[0017]** En effet, le nombre de lacunes d'oxygène est fondamental pour stabiliser la zircone dans sa variété allotropique tétragonale t'. En particulier, un taux d'environ 24% en masse (12% molaire) d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  est requis pour stabiliser complètement l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$ , tandis qu'un taux de 6 à 8% en masse (3 à 4% molaire) d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  est nécessaire pour stabiliser partiellement l'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  à un niveau qui corresponde à la résistance thermomécanique la plus élevée (on effectue une mesure de la durée de vie du revêtement en la soumettant à des cycles de montée-descente en température, ce test étant dénommé cyclage thermique).

**[0018]** Ceci ressort de la figure 2 sur laquelle sont représentées, en fonction de la teneur en oxyde d'yttrium (% massique) dans la zircone, la courbe (en haut à droite) relative à la conductivité thermique  $\lambda$  et la courbe (en bas) relative à la tenue mécanique des barrières thermiques (N représentant le nombre maximal de cycles pour lequel le revêtement réalisé à partir de la barrière thermique présente des qualités mécaniques acceptables à l'issue d'un cyclage thermique).

**[0019]** Lorsque la zircone  $ZrO_2$  est entièrement stabilisée (24% en masse ou 12% molaire d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ ), le nombre de lacunes d'oxygène est maximal et on obtient la conductivité thermique minimale  $\lambda_{min}$  mais également une baisse de la résistance aux contraintes thermomécaniques de la céramique déposée par projection plasma ou évaporation ( $N_0$  inférieur à  $N_{max}$  sur la figure 2).

**[0020]** Lorsque la zircone  $ZrO_2$  est partiellement stabilisée (entre 6 et 8% en masse ou entre 3 et 4% molaire d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$ ), on constate une résistance maximale ( $N_{max}$  sur la figure 2) aux contraintes thermomécaniques de la céramique, mais une importante augmentation de la conductivité thermique ( $\lambda_1$  supérieur à  $\lambda_{min}$  sur la figure 2) du fait d'un nombre de lacunes d'oxygène moindre, ou plus généralement, à un nombre moins important de défauts dans le réseau cristallin.

**[0021]** L'utilisation d'autres stabilisants que l'oxyde d'yttrium, conduit aux mêmes constatations.

**[0022]** La très bonne résistance en cyclage thermique de la zircone partiellement stabilisée est attribuée à sa structure tétragonale métastable t' qui se transforme aux conditions typiques de condition en service en une structure biphasée très fine [S. Alpérine, L. Lelait, « *Microstructural investigations of plasma-sprayed yttria partially stabilized zirconia TBC in relation with thermo-*

*mechanical resistance and high temperature oxidation mechanisms* », Proc. 37th ASME International Gas Turbine and Aeroengine Congress, Köln, ASME 92-GT-317 (1992)].

5 **[0023]** Or, cette structure t' est directement liée à la teneur en lacunes d'oxygène dans le réseau de la zircone et c'est pourquoi on pense que  $ZrO_2 + 6$  à 8% massique (3 à 4% molaire) d' $Y_2O_3$  engendre une structure cristalline t' métastable du fait du nombre correspondant  
10 de lacunes d'oxygène dans le réseau.

**[0024]** S'agissant des moyens de parvenir à abaisser la conductivité thermique  $\lambda_{réel}$  du revêtement, on considère qu'elle se situe à une valeur comprise entre  $\lambda_{intr}$  du matériau céramique dense et  $\lambda_{air}$  de l'air, puisque les  
15 revêtements de barrière thermique sont des couches céramiques poreuses formant un assemblage hétérogène de deux milieux conducteurs de la chaleur (matériau céramique et pores ou microfissures du revêtement remplies d'air en condition de service).

20 **[0025]** Une première solution pour obtenir un revêtement de faible conductivité thermique consiste à utiliser une céramique dont la composition céramique est classique, et à modifier la morphologie du revêtement, c'est-à-dire la proportion, la répartition et l'orientation de pores et microfissures du revêtement, ou bien l'arrangement de la matière sous forme de colonnettes ou de strates, de façon à diminuer  $\lambda_{réel}$ . Il est possible de parvenir à ce résultat en modifiant les paramètres de dépôt du revêtement.

30 **[0026]** Une deuxième solution consiste à chercher, en modifiant la composition chimique du revêtement, à diminuer directement  $\lambda_{intr}$ , sans altérer sa morphologie, tout en conservant les autres propriétés du revêtement. Il est bien connu par exemple que l'introduction d'yttrine dans la zircone abaisse la conductivité thermique par la  
35 déformation du réseau (rayon atomique Y > rayon atomique Zr) et l'introduction de lacunes d'oxygène dans le réseau du fait des valences différentes des ions de zirconium et d'yttrium. De manière générale, l'introduction de défauts ponctuels dans le réseau, qui agissent  
40 comme des centres de rétrodiffusion des phonons, contribue à réduire la conductivité thermique.

**[0027]** C'est cette voie qui est mise en oeuvre dans la présente invention.

45 **[0028]** En effet, afin de parvenir aux objectifs précités, la présente invention porte sur une composition de barrière thermique de faible conductivité thermique et de forte résistance thermomécanique en céramique, caractérisée en ce qu'elle comporte une base de zircone, au moins un oxyde trivalent (ou un mélange d'oxydes trivalents), permettant de stabiliser la zircone et de réduire la conductivité thermique de la zircone de manière optimale, et au moins un oxyde pentavalent (ou un mélange d'oxydes pentavalents) permettant de diminuer le  
50 taux de lacunes d'oxygène pour le ramener sensiblement à celui d'une zircone partiellement stabilisée.

**[0029]** En effet, l'introduction de l'oxyde trivalent s'accompagne de l'incorporation de lacunes d'oxygène per-

mettant de stabiliser la zircone. Plus précisément, pour deux cations trivalents introduits, une lacune d'oxygène est nécessairement introduite pour préserver la neutralité électrique de la zircone. Toutefois, pour éviter une trop grande incorporation de lacunes, qui peuvent s'ordonner et provoquer une augmentation de la conductivité thermique, et pour pouvoir ajuster la stabilisation de la zircone, on règle la concentration en lacunes d'oxygène par l'introduction d'oxydes pentavalents. En effet, l'introduction de deux cations pentavalents s'accompagne de la disparition d'une lacune d'oxygène, également pour préserver la neutralité électrique de la zircone.

**[0030]** De cette manière, on comprend que l'on peut introduire un grand nombre de défauts ponctuels (les cations des oxydes trivalents et pentavalents qui rentrent en substitution d'ions  $Zr^{4+}$ ), ce qui est favorable à la diminution de la conductivité thermique, tout en ajustant le taux de lacunes d'oxygène pour le maintenir à une valeur correspondant au taux de stabilisation recherché de la zircone (zircone partiellement stabilisée).

**[0031]** De préférence, on prévoit donc que ledit oxyde trivalent est présent avec une proportion molaire constituée d'une première partie permettant de stabiliser partiellement la zircone et d'une deuxième partie qui introduit des défauts ponctuels dans le réseau et on prévoit que ledit oxyde pentavalent est présent avec une proportion molaire égale à ladite proportion molaire de ladite deuxième partie de l'oxyde trivalent.

**[0032]** Ainsi, grâce à cette disposition préférentielle, on dispose d'une composition de barrière thermique qui permet à la fois d'obtenir une bonne durée de vie (taux de lacunes d'oxygène correspondant à la structure  $\lambda_{min}$  métastable de la zircone qui assure une bonne résistance thermomécanique ;  $N_{max}$  sur la figure 2) et une conductivité thermique minimale (qui se rapproche de  $\lambda_{min}$  sur la figure 2, voir la flèche 10) par la présence de nombreux défauts ponctuels.

**[0033]** La présente invention porte aussi sur une pièce mécanique en superalliage, caractérisée en ce qu'elle comporte un revêtement de céramique ayant une composition du type précité.

**[0034]** Avantagusement, la pièce mécanique comporte en outre une sous-couche de liaison sur laquelle est déposé ledit revêtement de céramique.

**[0035]** La présente invention porte également sur un revêtement de céramique comportant une sous-couche de liaison, une première couche de céramique à base de zircone yttrée comprenant une teneur molaire d'oxyde d'yttrium entre 4 et 12% et une deuxième couche de céramique présentant une composition du type précité, ladite première couche de céramique étant située entre ladite sous-couche de liaison et ladite deuxième couche de céramique.

**[0036]** De cette manière, on obtient un revêtement de barrière thermique qui réalise un premier gradient thermique au travers de la première couche de céramique et un deuxième gradient thermique au travers de la deuxième couche de céramique présentant une com-

position selon l'invention.

**[0037]** La présente invention porte également sur un procédé de fabrication d'un revêtement de céramique comprenant une barrière thermique sur un substrat en superalliage, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- déposer une sous-couche de liaison sur ledit substrat en superalliage,
- déposer sur ladite sous-couche, un revêtement de céramique comportant une base de zircone, au moins un oxyde trivalent (ou un mélange d'oxydes trivalents), permettant de stabiliser la zircone et de réduire la conductivité thermique de la zircone de manière optimale, et au moins un oxyde pentavalent (ou un mélange d'oxydes pentavalents) permettant de diminuer le taux de lacunes d'oxygène pour le ramener sensiblement à celui d'une zircone partiellement stabilisée.

**[0038]** D'autres avantages et caractéristiques de l'invention ressortiront à la lecture de la description suivante faite à titre d'exemple et en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe schématique montrant partiellement une pièce mécanique revêtue de la barrière thermique selon l'invention, et
- la figure 2, déjà décrite, est une représentation des courbes relatives à la conductivité thermique et à la tenue mécanique de barrières thermiques en fonction de la teneur en oxyde d'yttrium dans la zircone.

**[0039]** La pièce mécanique représentée sur la figure 1 comporte un revêtement de barrière thermique 11 déposé sur un substrat 12 en superalliage, tel que les superalliages à base de nickel et/ou de cobalt. Le revêtement de barrière thermique 11 comporte une sous-couche métallique 13 déposée sur le substrat 12, et une couche de céramique 14 de composition conforme à l'invention, déposée sur la sous-couche 13.

**[0040]** La sous-couche 13 peut être un alliage aluminoforme résistant à l'oxydo-corrosion tel qu'un alliage apte à former une couche d'alumine protectrice par oxydation, un alliage de type MCrAlY (M étant un métal choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer ou un mélange de ces métaux) ou un aluminure de nickel ou de cobalt modifié ou non par l'adjonction d'un métal choisi parmi le platine, le chrome, le palladium, le ruthénium, l'iridium, l'osmium, le rhodium ou d'un mélange de ces métaux et/ou un élément réactif choisi parmi le zirconium (Zr), le hafnium (Hf) et l'yttrium (Y).

**[0041]** La couche de céramique 14 est constituée d'une base de zircone, d'un oxyde trivalent et d'un oxyde pentavalent.

**[0042]** L'oxyde trivalent permet, en stabilisant la zircone, d'améliorer sa résistance thermomécanique : on privilégie une résistance thermomécanique maximale,

à savoir une zircone partiellement stabilisée, donc un oxyde trivalent R2O3 présent avec une teneur totale supérieure à une valeur comprise entre 4 et 8% en masse (2 et 4% molaire) (on distingue une première partie égale à une valeur comprise entre 4 et 8% en masse ou entre 2 et 4% molaire et une deuxième partie).

**[0043]** A cette composition de base (zircone partiellement stabilisée comprenant la première partie de l'oxyde trivalent, soit entre 2 et 4% molaire d'oxyde trivalent), on ajoute un nombre équivalent de moles d'oxyde trivalent et de moles d'oxyde pentavalent. Cet ajout permet d'introduire un nombre de défauts ponctuels important, afin de faire chuter la conductivité thermique sans altérer la résistance thermomécanique car le taux de lacunes d'oxygène est resté constant.

**[0044]** Ledit oxyde trivalent est choisi dans le groupe comportant l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de scandium, l'oxyde de dysprosium, l'oxyde d'ytterbium, l'oxyde d'erbium, l'oxyde de gadolinium, l'oxyde d'europium, l'oxyde de samarium, l'oxyde de néodyme, l'oxyde de praséodyme, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de terbium, l'oxyde d'holmium et leurs mélanges, avec une préférence pour l'oxyde d'yttrium.

**[0045]** Ledit oxyde pentavalent est choisi dans le groupe comportant l'oxyde de niobium, l'oxyde de tantale et leurs mélanges.

**[0046]** Avantageusement, ledit oxyde trivalent est présent dans une proportion molaire comprise entre 4 et 30% et ledit oxyde pentavalent est présent dans une proportion molaire comprise entre 2 et 20%, de préférence entre 4 et 12%, et préférentiellement entre 3 et 10%.

**[0047]** Selon un mode de réalisation préférentiel de la composition de barrière thermique selon l'invention, l'écart entre la proportion molaire de l'oxyde trivalent et la proportion molaire de l'oxyde pentavalent est compris entre 4% et 12%, de préférence sensiblement égal à 4%.

**[0048]** Ces conditions correspondent à l'application du principe selon lequel ledit oxyde trivalent est présent avec une proportion molaire constituée d'une première partie permettant de stabiliser partiellement la zircone et d'une deuxième partie qui introduit des défauts ponctuels dans le réseau et en ce que ledit oxyde pentavalent est présent avec une proportion molaire égale à ladite proportion molaire de ladite deuxième partie de l'oxyde trivalent.

**[0049]** En effet, dans ce cas, ladite première partie de la proportion molaire de l'oxyde trivalent est comprise entre 4 et 12%, et de préférence sensiblement égale à 4%, soit à la teneur permettant l'obtention d'une zircone partiellement stabilisée.

**[0050]** Egalement, ladite deuxième partie de la proportion molaire de l'oxyde trivalent dépasse la proportion molaire de cette première partie d'une quantité qui est sensiblement égale à celle de la proportion molaire de l'oxyde pentavalent.

**[0051]** La pièce mécanique en superalliage illustrée

sur la figure 1 peut être modifiée par le fait que (cas de figure non représenté) le revêtement de céramique 11 comporte en outre, sur ladite sous-couche 13, une couche de céramique à base de zircone yttrée comprenant une teneur molaire d'oxyde d'yttrium entre 4 et 12%.

**[0052]** De cette manière, on forme le revêtement en ajoutant, au dessus d'une première couche de céramique de zircone yttrée utilisée de manière classique (zircone partiellement stabilisée), une deuxième couche de céramique réalisée selon la composition de l'invention.

**[0053]** Selon l'invention, on propose également un procédé de fabrication d'un revêtement de céramique comprenant une barrière thermique sur un substrat en superalliage, qui comporte les étapes suivantes :

- déposer une sous-couche de liaison sur ledit substrat en superalliage,
- déposer sur ladite sous-couche, un revêtement de céramique comportant une base de zircone, au moins un oxyde trivalent (ou un mélange d'oxydes trivalents), permettant de stabiliser, de préférence partiellement, la zircone et de réduire la conductivité thermique de la zircone de manière optimale, et au moins un oxyde pentavalent (ou un mélange d'oxydes pentavalents) permettant de diminuer le taux de lacunes d'oxygène pour le ramener sensiblement à celui d'une zircone partiellement stabilisée.

**[0054]** A cet effet, avantageusement, ledit oxyde trivalent est présent avec une proportion molaire constituée d'une première partie permettant de stabiliser partiellement la zircone et d'une deuxième partie qui introduit des défauts ponctuels dans le réseau et en ce que ledit oxyde pentavalent est présent avec une proportion molaire égale à ladite proportion molaire de ladite deuxième partie de l'oxyde trivalent.

**[0055]** Selon le procédé de l'invention, ledit oxyde trivalent est choisi dans le groupe comportant l'oxyde de d'yttrium, l'oxyde de scandium, l'oxyde de dysprosium, l'oxyde d'ytterbium, l'oxyde d'erbium, l'oxyde de gadolinium, l'oxyde d'europium, l'oxyde de samarium, l'oxyde de néodyme, l'oxyde de praséodyme, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de terbium, l'oxyde d'holmium et leurs mélanges.

**[0056]** Egalement, ledit oxyde pentavalent est choisi dans le groupe comportant l'oxyde de niobium, l'oxyde de tantale et leurs mélanges.

**[0057]** Avantageusement, ledit oxyde trivalent est présent dans une proportion molaire comprise entre 4 et 30 et ledit oxyde pentavalent est présent dans une proportion molaire comprise entre 2 et 20%, de préférence entre 4 et 12%, et préférentiellement entre 3 et 10%.

**[0058]** Ce procédé est mis en oeuvre de préférence avec un écart entre la proportion molaire de l'oxyde trivalent et la proportion molaire de l'oxyde pentavalent qui est compris entre 4% et 12%, de préférence sensi-

blement égal à 4%.

**[0059]** Selon une alternative de réalisation du procédé de fabrication selon l'invention, il comporte une étape supplémentaire consistant à oxyder la sous-couche de liaison préalablement au dépôt du revêtement céramique.

## Revendications

1. Composition de barrière thermique de faible conductivité thermique et de forte résistance thermomécanique en céramique, **caractérisée en ce qu'elle** comporte une base de zircone, au moins un oxyde trivalent, permettant de stabiliser la zircone et de réduire la conductivité thermique de la zircone de manière optimale, et au moins un oxyde pentavalent permettant de diminuer le taux de lacunes d'oxygène pour le ramener sensiblement à celui d'une zircone partiellement stabilisée.
2. Composition de barrière thermique selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** ledit oxyde trivalent est présent avec une proportion molaire constituée d'une première partie permettant de stabiliser partiellement la zircone et d'une deuxième partie qui introduit des défauts ponctuels dans le réseau et **en ce que** ledit oxyde pentavalent est présent avec une proportion molaire égale à ladite proportion molaire de ladite deuxième partie de l'oxyde trivalent.
3. Composition de barrière thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit oxyde trivalent est choisi dans le groupe comportant l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de scandium, l'oxyde de dysprosium, l'oxyde d'ytterbium, l'oxyde d'erbium, l'oxyde de gadolinium, l'oxyde d'euporium, l'oxyde de samarium, l'oxyde de néodyme, l'oxyde de praséodyme, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de terbium, l'oxyde d'holmium et leurs mélanges.
4. Composition de barrière thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit oxyde pentavalent est choisi dans le groupe comportant l'oxyde de niobium, l'oxyde de tantale et leurs mélanges.
5. Composition de barrière thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit oxyde trivalent est présent dans une proportion molaire comprise entre 4 et 30%.
6. Composition de barrière thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** ledit oxyde pentavalent est présent

dans une proportion molaire comprise entre 2 et 20%, de préférence entre 4 et 12%, et préférentiellement entre 3 et 10%.

7. Composition de barrière thermique selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'écart entre la proportion molaire de l'oxyde trivalent et la proportion molaire de l'oxyde pentavalent est compris entre 4% et 12%, de préférence sensiblement égal à 4%.
8. Pièce mécanique en superalliage, **caractérisée en ce qu'elle** comporte un revêtement de céramique (11, 14) ayant une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
9. Pièce mécanique en superalliage selon la revendication 8, **caractérisée en ce qu'elle** comporte en outre une sous-couche de liaison (13) sur laquelle est déposé ledit revêtement de céramique (11, 14).
10. Pièce mécanique en superalliage selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** ladite sous-couche de liaison est constituée d'un alliage apte à former une couche d'alumine protectrice par oxydation.
11. Pièce mécanique en superalliage selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** ladite sous-couche de liaison (13) est constituée d'un alliage de type MCrAlY, M étant un métal choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer ou un mélange de ces métaux.
12. Pièce mécanique en superalliage selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** ladite sous-couche de liaison (13) est constituée d'un aluminium de nickel contenant éventuellement un métal choisi parmi le platine, le chrome, le palladium, le ruthénium, l'iridium, l'osmium, le rhodium, ou un mélange de ces métaux et/ou un élément réactif choisi parmi le zirconium (Zr), le hafnium (Hf) et l'yttrium (Y).
13. Pièce mécanique en superalliage selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** ledit revêtement de céramique (11) comporte en outre, sur ladite sous-couche (13), une couche de céramique à base de zircone yttrée comprenant une teneur molaire d'oxyde d'yttrium entre 4 et 12%.
14. Revêtement de céramique (11) comportant une sous-couche de liaison, une première couche de céramique à base de zircone yttrée comprenant une teneur molaire d'oxyde d'yttrium entre 4 et 12% et une deuxième couche de céramique présentant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, ladite première couche de céramique étant située entre ladite sous-couche de liaison et ladite deuxième couche de céramique.

15. Procédé de fabrication d'un revêtement de céramique comprenant une barrière thermique (11) sur un substrat (12) en superalliage, **caractérisé en ce qu'il** comporte les étapes suivantes :

- déposer une sous-couche de liaison (13) sur ledit substrat (12) en superalliage,
- déposer sur ladite sous-couche (13), un revêtement de céramique (14) comportant une base de zircone, au moins un oxyde trivalent, permettant de stabiliser la zircone et de réduire la conductivité thermique de la zircone de manière optimale, et au moins un oxyde pentavalent permettant de diminuer le taux de lacunes d'oxygène pour le ramener sensiblement à celui d'une zircone partiellement stabilisée.

16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, **caractérisé en ce que** ledit oxyde trivalent est présent avec une proportion molaire constituée d'une première partie permettant de stabiliser partiellement la zircone et d'une deuxième partie qui introduit des défauts ponctuels dans le réseau et **en ce que** ledit oxyde pentavalent est présent avec une proportion molaire égale à ladite proportion molaire de ladite deuxième partie de l'oxyde trivalent.

17. Procédé de fabrication selon la revendication 15 ou 16, **caractérisé en ce qu'il** comporte une étape supplémentaire consistant à oxyder la sous-couche de liaison (13) préalablement au dépôt du revêtement céramique.

18. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, **caractérisé en ce que** ledit oxyde trivalent est choisi dans le groupe comportant l'oxyde de d'yttrium, l'oxyde de scandium, l'oxyde de dysprosium, l'oxyde d'ytterbium, l'oxyde d'erbium, l'oxyde de gadolinium, l'oxyde d'europium, l'oxyde de samarium, l'oxyde de néodyme, l'oxyde de praséodyme, l'oxyde de lanthane, l'oxyde de terbium, l'oxyde d'holmium et leurs mélanges.

19. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, **caractérisé en ce que** ledit oxyde pentavalent est choisi dans le groupe comportant l'oxyde de niobium, l'oxyde de tantale et leurs mélanges.

20. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, **caractérisé en ce que** ledit oxyde trivalent est présent dans une proportion molaire comprise entre 4 et 30%.

21. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 à 20, **caractérisé en ce que** ledit oxyde pentavalent est présent dans une proportion molaire comprise entre 2 et 20%, de préférence en-

tre 4 et 12%, et préférentiellement entre 3 et 10%.

22. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 15 à 21, **caractérisé en ce que** l'écart entre la proportion molaire de l'oxyde trivalent et la proportion molaire de l'oxyde pentavalent est compris entre 4% et 12%, de préférence sensiblement égal à 4%.

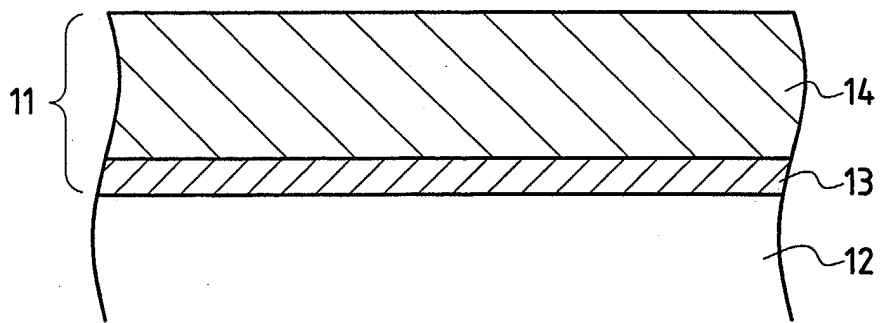


FIG.1

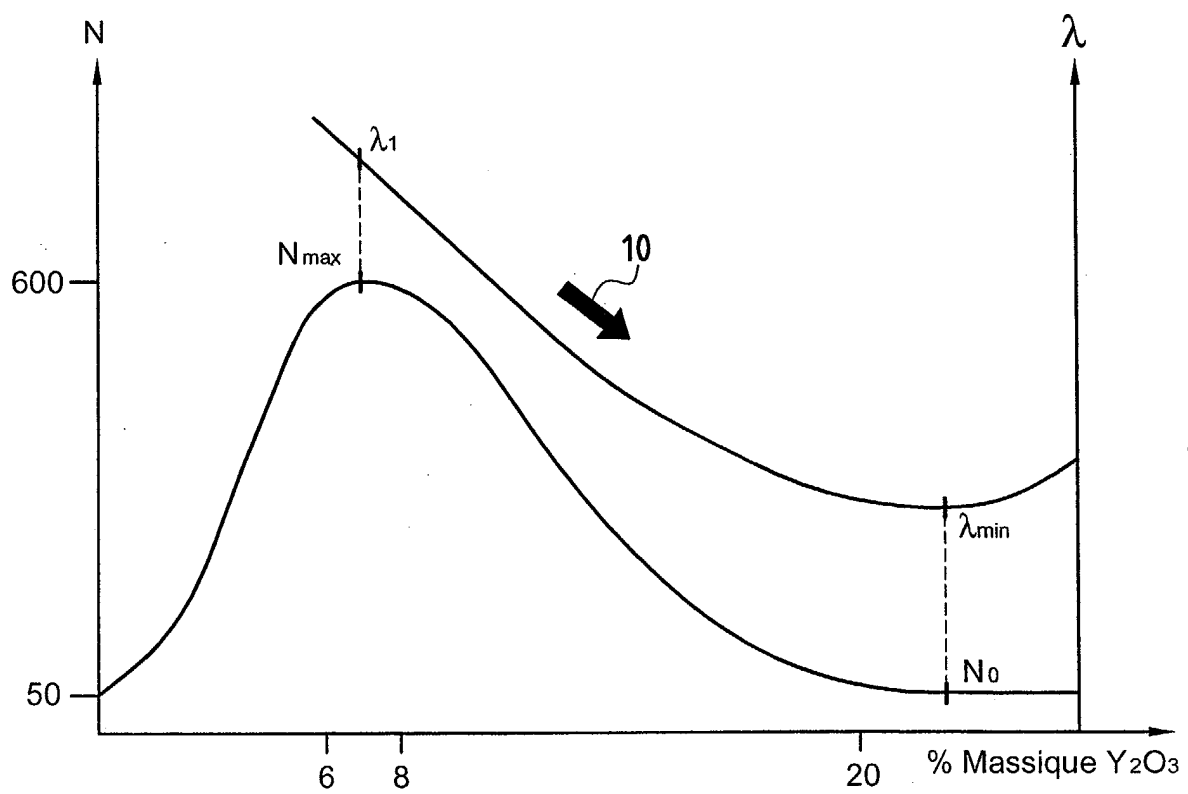


FIG.2